

JP 46-35162 B

Publication date: October 15, 1971

Application number: JP 43-39373

Filing date: June 7, 1968

Inventor: Yohan Rodeuiiku Vererusuto

Applicant: Geveart Agfa N. V.

Title of the Invention: A METHOD OF IMPROVING A PHOTO ETCHING RESIST

Claims

1. A method of improving resistance of a polymer resist against aqueous etching solution characterized by impregnating a polymer resist with a solution consisting of or comprising a siloxane compound having at least one epoxy group or a hydrophobic reagent having an alkyl group substituted by one or more fluorine and at least one epoxy group, and thereby reacting said hydrophobic reagent with an active hydrogen atom of a polymer resist.

⑤Int.Cl.

⑥日本分類

日本国特許庁

⑪特許出願公告

G 03 f

116 A 4

G 03 c

116 A 415

103 B 0

103 H 0

⑩特許公報

昭46-35162

④公告 昭和46年(1971)10月15日

発明の数 1

(全7頁)

1

2

⑤写真蝕刻レジストの改良方法

①特 願 昭43-39373

②出 願 昭43(1968)6月7日

優先権主張 ③1967年6月9日③イギリス 5
国③26860/67

⑦発 明 者 ヨハン・ロデウィーク・ヴェレル
スト

ベルギー国コンティツヒ・ウィブ・
ストラート18

同 ヨゼフ・フランス・ウイレムス

ベルギー国ウイリークステレン
ラン52

⑧出 願 人 ゲヴェルト・アグファ・エヌ・ヴ
イ

ベルギー国モートゼール・セプテ
ストラート27

代 理 人 弁理士 安達世殷 外1名

発明の詳細な説明

本発明は改良された写真蝕刻レジスト(耐蝕刻材)およびその製造法に関するものである。特に、本発明は印刷版、回路、スタンプその他の蝕刻により製造されるレリーフ(relief)の調製に当り用いられる蝕刻溶液に対して改良された抵抗(耐性)を有するフォトリソレジストを製造することに関する。

基本的には、フォトリソレジストの製造には、表面を感光性組成物で被覆すること、該被覆を記録または像に応じて化学電磁照射に露出させること、30
かくして被覆の露光部分の処理液に対する溶解性を増大または減少させること、次いでこの被覆を適当な処理液で処理して被覆の露光部分または非露光部分を選択的に除去することを含む。

印刷版の製造に当つては、フォトリソレジストを 35
その上に形成せしめた金属板を蝕刻する。しかし、この方法では、板を蝕刻している間にレジストの接着性が損失するのを防止するために注意深い措

置を講じる必要がある。

事実、フォトリソレジストの調製のために普通に用いられているある種の重合体は水性の蝕刻処理により影響を受けないままにしておくには、水に 5
対して余りにも強い親和性を有しすぎる。したがって、強い疎水性処理を行なうのでなければかかる重合体を含有するスクリーン・レジスト像では細いレジスト点の基体に対する接着が急速に失われ、えられる版は印刷には極めて不適当なものに 10
なつてしまう。したがって、このような欠点を伴うことなく印刷版を製造することが望まれている。

本発明の目的は、印刷版の基体に対するレジストの接着に対する水性蝕刻溶液の有害効果を克服すること、および基体の水性蝕刻により印刷版を 15
製造するにあたり、親水性でより低い疎水性のレジストを用いることを可能ならしめることである。

本発明の更に特定の目的は、蝕刻工程の間にスクリーン・レジストの細い斑点の劣化または損失を防止することにより、微細部分の再生を可能な 20
らしめる印刷版を製造することである。

上記の諸目的は本発明方法により達成される。

即ち、本発明によるときは、蝕刻工程に先立ち重合体レジストに、重合体レジスト中に侵入しう 5
る該重合体レジスト用の疎水性化剤またはそれを含有する液を含浸せしめ、かくすることにより水性蝕刻溶液の作用に対し改善された抵抗(耐性)をレジストに与えるのである。

本発明の好ましい実施態様では重合体製レジストに含浸せしめるに用いる液は上述の疎水性化剤を含有する現像用溶液とする。

疎水性化はまたレジスト中に容易に浸入することが 10
できる溶剤または溶剤混合物に該疎水性化剤を溶かした溶液で、現像用溶液とは別のものを用いることによつても実施しうる。更にまた、含浸用液として液状の疎水性化剤を用いることもでき 15
る。

本発明の目的に対して用いうる好ましい疎水性化剤は、アルキル基(置換アルキル基を含む)を

有し、このアルキル基の水素原子の1個またはそれ以上が1個またはそれ以上の弗素原子で置換されている化合物、けい素原子に直接(例えばシランの如く)または間接的(例えばシロキサンにおける酸素によるが如く)に結合されたアルキルまたは/およびアリアル基(置換アルキルまたは/およびアリアル基を含む)を有する化合物より選択される。

本発明の好ましい実施態様では、疎水性化剤として重合体レジスト中の一つまたはそれ以上の物質(好ましくは重合体物質)に対し化学的に親和性を有するものを用いる。

事実、疎水特性を有する物質をレジスト中に存在する物質、好ましくは重合体物質に化学的に結合せしめることにより、重合体レジストの水性蝕刻溶液の害作用に対する耐性を有効に向上せしめうる。

反応性の疎水性化物質はレジスト形成に必要な硬化または架橋反応に寄与しなかつた反応性基と反応する。

この化学的反応性は重合体レジストの組成如何により適当に選択される。しかし、活性水素原子*

※を含有する基に対して反応性を有する基を有するものを用いるのが好ましい。

活性水素原子を含有する化合物の例としては、

水酸基、カルボキシル基、メルカプト基、第一級

- 5 および第二級アミノ基、カルボンアミド基、スルホンアミド基、反応性メチレンまたはイミド基を有するものがあげられる。活性水素の定量測定はツエレヴィチノフおよびチュウガジウ(Zerewitinno and Tschugajew)法による。活性水素原子を含有する基と反応する基の例としては
- 10 酸無水物基、酸クロライド基、イソシアネート基および(または)エポキシ基をあげることができる。無水物基および酸クロライド基はカルボン酸基または硫黄および磷のオキシ酸基から誘導されたものとするのが好ましい。
- 15

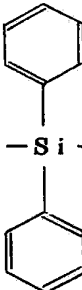
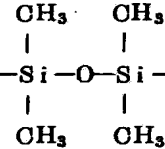
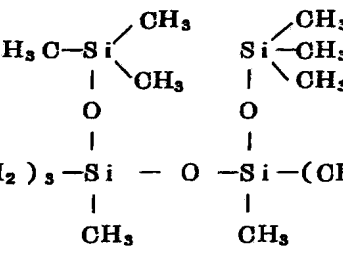
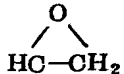
なお、蝕刻工程前に付与される処理液の一つの中で十分に安定な基を用いるのが特に好ましい。この点からみて、エポキシ基を含有する上述の疎水性化剤を用いるのが特に有用である。

- 20 エポキシ基を含有する非常に適当な化学的に活性な疎水性化剤のリストを次表に示す。

化合物	構 造 式
1	$ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \end{array} $
2	$ \begin{array}{c} \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{O} \\ \text{H}_3\text{C}_2-\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{O} \\ \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array} $
3	$ \begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \quad \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \quad \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \quad \\ \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} $

5

6

4	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{Si} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{HC} - \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ <p style="text-align: center;">  </p>
5	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{OOC} - \text{CF}_2 - \text{CF}_2 - \text{CF}_3 \end{array}$
6	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{Si} - \text{OCH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{OCH}_3 \end{array}$
7	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{O} - (\text{CH}_2)_3 - \text{Si} - \text{O} - \text{Si} - (\text{CH}_2)_3 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{HC} - \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ <p style="text-align: center;">  </p>
8	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{O} - (\text{CH}_2)_3 - \text{Si} - \text{O} - \text{Si} - (\text{CH}_2)_3 - \text{O} - \text{CH}_2 - \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ <p style="text-align: center;">  </p> <p style="text-align: right;">  </p>

7

化合物1乃至5の製造法と、化合物6, 7および8の商品名を次に説明する。

化合物1の製造

無水ジオキサン50ccにトリエチルアミン30.3g(0.3モル)を溶かした溶液を室温において、無水ジオキサン200ccに2・3-エポキシプロパノール22.2g(0.3モル)を溶かした溶液に加えた。次いで、無水ジオキサン150ccにジクロロジメチルシラン19.3g(0.15モル)を溶かした液を30分にわたり滴下した。トリエチルアンモニウムクロライドがただちに沈殿した。これを2日間室温に放置した後減圧濾過した。ジオキサン溶液を蒸発濃縮し、残留する油状物を湯浴上で減圧下に蒸留した。沸点84℃/0.5mmHg、収率80%。

化合物2の製造

化合物1の製造操作を繰り返した。ただし、ジクロロジメチルシラン19.3g(0.15モル)の代わりにトリクロロモノエチルシラン16.3g(0.1モル)を用いた。沸点138℃/0.5mmHg、収率80%。

化合物3の製造

化合物1の製造操作を繰り返した。ただし、ジクロロジメチルシラン19.3g(0.15モル)の代わりにモノクロロトリメチルシラン32g(0.3モル)を用いた。沸点140℃、収率40%。

化合物4の製造

化合物1の製造操作を繰り返した。ただし、2・3-エポキシプロパノールを22.2g(0.3モル)の代わりに29.6g(0.4モル)、トリエチルアミンを30.3g(0.3モル)の代わりに40.4g(0.4モル)、ジクロロジメチルシラン19.3g(0.15モル)の代わりにジクロロジフェニルシラン50.6g(0.2モル)を用いた。沸点184℃/0.4mmHg、収率60%。

化合物5の製造

化合物1の製造操作を繰り返した。ただし、2・3-エポキシプロパノール22.2g(0.3モル)の代わりに14.8g(0.2モル)、トリエチルアミン30.3g(0.3モル)の代わりに20.2g(0.2モル)、ジクロロジメチルシラン19.3g(0.15モル)の代わりにヘプタフルオロ酪酸クロライド46.4g(0.2モル)を用いた。

化合物6

8

この化合物は米国ニューヨーク州ニューヨーク市のユニオン・カーバイド・エンド・カーボン社により商品名「SILANE Y4087」として市販されている。

5 化合物7および8は、それぞれ米国ミシガン州のダウ・コーニング・コーポレーションにより商品名「SYL - KEM 90」および「DOW CORNING X2-8-5024」として市販されている。原則として、上述の疎水性化剤は組成を問わず如何なる型のレジストについても用いる。化学的見地からみると、写真蝕刻レジストは三種のグループに分けることができる。第一のグループでは、コロイドまたは合成重合体は1個またはそれ以上の感光性基を含有する化合物により架橋される。この感光性基は、露光せしめられると、まわりのバインダーを不溶化する基に変換される。これらの例は、ゼラチンまたはポリビニルアルコール中のジクロム酸塩、または樹脂中の有機ポリアミドである。

15 第二のグループは有機重合体バインダー。例えばセルローズ・アセテート・サクシネートの如き一塩基酸または二塩基酸の混合セルローズ・エステル；付加重合性エチレン系不飽和化合物。例えばビニリデンおよびビニル単量体（アクリル酸またはアルカクリル酸エステル型のものが好ましい）；例えばトリエチレングライコールジアクリレート；および化学線の影響によりラジカルを形成する付加重合開始剤。例えばアンスラキノンを含有する。かかる組成物の例は米国特許第2760863号、2791504号、2892716号、2902365号、2927023号、2929710号、2927022号、2893868号、2948611号、2923673号および2951758号、ならびに英国特許第826272号、827512号および835849号明細書に記載されている。第三のグループは照射されると重合体分子を架橋化させ該重合体の溶解度を大きく低下せしめる感光性基を含有する重合体よりなるもの、例えばアジド、カーボンアジド、スルホンアジドまたはけい皮酸エステル基を含有する重合体。例えばポリビニルシンナメート、または二価有機基、例えばウレタン基により重合体主鎖に結合されたシンナメートエステル基を含有する重合体（独逸特許第1063802号および451063803号参照）等である。

平版印刷用の印刷版を調製するために用いる典型的な金属支持体(像に応じて親水性と疎水性の差異を生ぜしめる)は、水による湿潤性の異なる複数の金属層またはシートを重ね合わせて構成した所謂「バイメタル」および「トライメタル」支持体である。事実、ある種の金属、例えば銅および銀などは強い親油性を示すのに対し、他の金属例えばアルミニウム、クロム、鉄などは著しく親水性である。レジスト層で覆われていない部分の層のうちの一つを像に応じて蝕刻し去り、最後に保護レジスト層全部を完全に除去することにより、長期にわたる平版印刷において高品質を示す平版印刷版がえられる。かかる多種金属層製印刷版の原版(マスター・ブランク)の典型例は銅板の上に銅層(7乃至10 μ 厚)およびクロム層(2乃至3 μ 厚)を電解法により付着せしめ、更にこのクロム層をレジストに適した感光性被覆で覆つたものである。

かかる印刷原版の蝕刻は酸水溶液、例えば塩化カルシウムを飽和させた12%塩酸(50°ボメ)を用いることにより実施しうる。蝕刻の後、レジスト・パターンを適当な溶剤(剝離剤-ストリップ)を用いて除去する。かくすることにより裸に露出された銅の部分は親油性で、したがって油性のインキを受容しうるが、蝕刻されなかつたクロムの部分は水性液で湿潤せしめられうるか、または平版印刷機の給湿装置より給湿せしめられうる。

かかるレジストを用いた手法は、また、金属板の深蝕刻を行なうにも適しており、かくして凸版印刷版(文字印刷用の印刷版)や凹版印刷版を作ることができる。凹版印刷においては版の全表面を先ずインキで覆い、次いでこれをドクター・ブレードで拭いとる。凹部のみにインキが充満されるようにする。この印刷版に紙を接触して置くと、凹部中のインキはこの紙に吸いとられて印刷が行なわれるのである。

本発明においては、フォト・レジスト用の現像液中に前述の疎水性化剤を配合するのが好ましい。記録層の非レジスト部分はこの現像液により選択的に溶解または洗い去られるのである。このような現像処理につき用いる液は用いた重合性または架橋性材料の種類如何に応じて適宜選択する、何故ならばかかる液が、溶解性を低下せしめた部分に悪影響をおよぼすことがあつてはならないから

である。非レジスト部分の選択的溶解のための液は、脂肪族アルコール、ケトン、エーテル、エステル、芳香族炭化水素、有機酸、水および水溶液から選択しうる。例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、メチルアセテート、エチルアセテート、メチルエーテル、エチルエーテル、エチレングライコールモノメチルエーテル、エチレングライコールモノエチルエーテル、ジオキサソール、氷酢酸、プロピオン酸、各種の塩基(例えば水酸ナトリウム、水酸化カリ、水酸化アンモニウム)の稀薄水溶液を用いることができる。

かかる現像液および化学的に活性な疎水性化合物の性質は勿論、これらの間で化学的な反応が生じしないようなものでなくてはならない。

実際には、重合体および記録層に含まれる他の物質を、記録層の被覆組成物を付与するに用いる溶剤に溶解せしめうる。

可溶性部分の除去は露光後の重合体層に溶剤を塗布または噴霧することにより促進せしめうる。現像の後に着色処理を行なつて、レジストの品質を検査するのを容易ならしめることもできる。もし用いるのであれば、かかる着色用液に疎水性化剤(好ましくは化学的に活性な疎水性化合物とする)を含有せしめうる。

溶解された状態の前記疎水性化剤を含有する着色用液により疎水性化を実施する時には該疎水性化剤はレジスト部分に浸入し、水性蝕刻液の吸収を非常に有効に阻止する。着色用物質(例えばトリフェニルメタン染料)のための適当な溶剤としては脂肪族アルコール、ケトン、エステルおよび芳香族炭化水素の如き有機液体を用いることができる。

レジストの着色はまた、適当な着色物質を含有する現像剤を用い、現像と着色とを一工程で実施することができる。

疎水性化剤とレジスト物質との化学的結合は加熱により促進または改善できる。しかし、この際温度はレジストの分解点を超えてはならないし、また基体の物理的変化を起こさないようなものでなくてはならない。

本発明の方法は印刷版の製造に適しているのみならず、蝕刻によつて選択された部分を除去することにより他の金属物品を製造する場合にも適している。例えば、プリント回路、その他真空蒸着

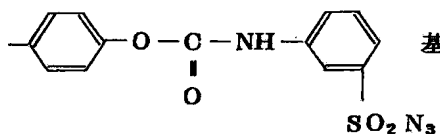
11

したゲルマニウムおよびけい素を利用した半導体装置または集積回路の如き小型電子回路の製造にも利用できる。

以下本発明を実施例につき説明する。

実施例 1

厚さ2μの表面クロム層をもつ銅-クロム型バイメタル板を感光性アリアルスルホニルアジド基と重合体鎖に結合された少量の水酸基とを含有する感光性重合体即ち、フェノール基を0.5重量%含有し、そのフェノール基の0.5%がm-スルホニルアジドベンゼンイソシアネートと反応して生じた基(即ち



有する低分子量(約10000)の環ゴムの4%溶液で被覆した。乾燥した後の被覆層は1平方m当り2gの重量を有していた。この層を80℃にて1時間加熱することにより痕跡量の溶剤を除去した。

上記の組成物で被覆したバイメタル板を6個のストリップに分断し、各ストリップを7個のフィールド(各フィールドは1cm当り70本の線を引いたスクリーンを持つ)を有するハーフトーンのパターンを通じて露光した。表Iに示す如く黒色%はフィールド1からフィールド7まで増加する。

表 I

フィールド	1	2	3	4	5	6	7
黒の%	5	10	25	50	75	90	95

各ストリップから75cmの距離においた40アンペアのオープン・アーク・ランプで6分間密着露光した。

各ストリップを表IIに示す現像剤で4分間現像した。

現像後、スクリーン・ドット(スクリーン状斑点)を、エタノール/エチルアセテート1対1の混合液中にメチルバイオレット0.2gを溶かした溶液の中に1分間ストリップを浸漬することにより、着色した。次いで、ストリップに30秒間水を噴霧し、最後に乾燥した。

むき出しになつている部域のクロムの蝕刻は、塩化水素12重量%および塩化カルシウム50重

12

量%を含有する水溶液を37°ボーマに希釈することにより調製した溶液を含浸させたベルベット製のプラグでストリップを擦ることにより、20℃で5分間実施した。

5 次の表はレジストのスクリーン状ドットの蝕刻溶液に対する抵抗(耐性)を示す。この抵抗はレジスト・スクリーン・ドットが完全に残っているフィールドのナンバーで示した。レジストのこの耐酸抵抗はフィールド6および7において臨界的である。フィールド・ナンバーに相当するレジスト・スクリーン・ドットはすでに大きく、蝕刻溶液の攻撃に対し感受性が低い。

表 II

アセトン を 基 体 と し、
これに 次の 疎 水 性 化 物
質 を 加 え た 現 像 剤

37°ボーマの蝕刻溶液で蝕刻した後完全な状態で残った最後のフィールド

ブランク (疎水性化物質含まず)	4
化合物1を1重量%	7
化合物4を1重量%	7
化合物6を1重量%	6
パーフルオロ酪酸を1重量%	5
テトラエトキシシランを1重量%	6

実施例 2

同一条件下に6枚のガラス板にクロム層を真空蒸着した。各ガラス板のクロム層に、ミヒラーの30ケトン0.1重量%を含有しかつ粘度4センチポイズのポリビニルシンナメートの5重量%メチルグリコール・アセテート溶液を付与した。このポリビニル・シンナメートは遊離の水酸基を5%含有していた。なお、この塗布は速心分離機(20035rpm)で行なつた。乾燥後の感光性層の厚さは0.7μであつた。

露光は実施例1におけると同様にして行なつた。露光した板を表IIIに示す現像剤中で3分間現像した。

40 現像した板に30秒間水を噴霧し、乾燥した。蝕刻は塩化水素15重量%を含有する水溶液で実施した。蝕刻浴の中では銅板をクロム層にガルバーニ(galvanic)接触させた。蝕刻時間は2分であつた。

表

III

75容量%のm-キシレンと、25容量%のブチルアセテートと次に示す化合物とを含有する現像剤

蝕刻後に完全な状態で残

った最後のフィールド

ブランク(化合物不含)	5
化合物1を2重量%	7
化合物4を2重量%	7
化合物6を2重量%	7
パーフルオロ酪酸を2重量%	6
テトラエトキシシラン2重量%	7

特許請求の範囲

1 少なくとも1個のエポキシ基を含有するシロキサン化合物、あるいは1個またはそれ以上の弗素原子で置換されたアルキル基および少なくとも1個のエポキシ基を含有する化合物である疎水性

化剤よりなるか、またはそれを含有する液で重合体レジストを含浸せしめ、かくして上記疎水性化剤を重合体レジストの活性水素原子と反応させることを特徴とする水性蝕刻溶液に対する重合体レジストの耐性を改良する方法。